

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-270888

⑤ Int. Cl.⁴

H 05 K 3/14
C 04 B 41/91
H 05 K 3/16
3/18

識別記号

庁内整理番号

6736-5F
7412-4G
6736-5F
6736-5F

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 セラミック配線基板の製法

⑮ 特 願 昭60-112692

⑯ 出 願 昭60(1985)5月25日

⑰ 発 明 者 小 川 悟 門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者 吉 澤 出 門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者 山 口 昇 門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑱ 出 願 人 松下電工株式会社 門真市大字門真1048番地
⑲ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

セラミック配線基板の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 焼結したセラミック基板の表面をリン酸を用いて粗化した後、メタライジングすることにより前記粗化表面に金属層を形成するセラミック配線基板の製法であって、リン酸として、塩化第1スズ、ロッシェル塩、ホウ砂、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物のうち、少なくとも1つを含む添加物を添加したものをを用いることを特徴とするセラミック配線基板の製法。

(2) 添加物の添加量がリン酸に対し5～20重量%である特許請求の範囲第1項記載のセラミック配線基板の製法。

(3) リン酸が、オルトリン酸、ピロリン酸、および、メタリン酸からなる群の中から選ばれた少なくとも1つの溶液および融液のうち、いずれかである特許請求の範囲第1項または第2項記載のセラミック配線基板の製法。

(4) アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、ハロゲン化合物、硝酸塩および硫酸塩からなる群の中から選ばれた少なくとも1つの化合物である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のセラミック配線基板の製法。

(5) メタライジングの方法が化学めっき、蒸着、スパッタリング、およびイオンブレーティングからなる群の中から選ばれた1つの方法である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のセラミック配線基板の製法。

(6) メタライジングの方法が化学めっき、蒸着、スパッタリング、およびイオンブレーティングからなる群の中から選ばれた1つを行ったのち、電解めっきを行う方法である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のセラミック配線基板の製法。

(7) 粗化方法が、加熱したリン酸に添加物を添加した溶液および融液のうち、いずれかに焼結セラミック基板を浸漬する方法である特許請求の範囲

図第1項ないし第6項のいずれかに記載のセラミック配線基板の製法。

(8) 粗化方法が、リン酸に添加物を添加した溶液を焼結セラミック基板に塗布し、加熱処理を行なう方法である特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のセラミック配線基板の製法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、電子基材として使用されるセラミック配線基板の製法に関する。

(背景技術)

セラミック等の無機系配線基板からなる回路板を作る方法として、従来、タングステンあるいはモリブデン・マンガン等の導体ペーストで焼成前のアルミナグリーンセラミックシート上に回路を描き、還元雰囲気中で一体に焼成する方法、あるいは、 Ag/Pd 、 Ag/Pl 、 Au 等の貴金属微粉末をガラスフリット、有機系ビヒクルと混合してペースト化し、焼結したセラミック基板上に

スクリーン印刷した後、ガラスフリットがセラミック基板に溶融接合する温度で焼成し、回路を形成する方法が一般的である。しかし、これらの方法は、一般に微細配線の形成が困難であり、特に前者の方法では配線抵抗が高いため微細配線には適さず、後者の方法では貴金属を用いているためコストが高くなってしまふ。前記貴金属にかわり、 Cu 粉末のペーストを用いる方法もあるが、この方法では、 Cu が貴金属にくらべて反応しやすいため、ペースト組成や焼成条件等を精度よく管理してやる必要があり、実用的でない。また、ガラス質を含むため、はんだ付着性が劣り、不良品が出やすく、使用時に故障をおこしやすい等の欠点がある。

セラミック基板と銅箔とを接着剤を用いて貼着し、所定回路部分にエッチングレジスト被膜を形成し、所定回路部分以外をエッチング除去し、その後、エッチングレジスト被膜を剝離することにより回路を形成する方法もある。しかしながら、現在、無機系のよい接着剤がなく、有機系の接着

剤は耐熱性、耐薬品性、寸法安定性等の特性の点で劣るため、この方法は一般に使用されていない。

セラミック配線基板の製法としては、この他、化学めっき法により形成する方法、または、蒸着、スパッタリング、あるいは、イオンプレーティングなどの気相法により形成する方法がある。これらの方法は、上に述べたような欠点を有しないため、実用性にすぐれた方法と言える。ところが、これらの方法で形成された金属膜は、セラミック基板に対する密着性が不十分であり、金属膜とセラミック基板との密着性を向上させるためには、基板表面を粗化した後にメタライズし、いわゆるアンカー効果によって物理的に基板と金属層とを接合する必要があった。セラミック基板表面を粗化するために、従来、 HF 、 KOH 、 $NaOH$ 等の融液が使用されてきた。ところが、これらの融液では、セラミック基板表面を均一に、しかも、微細に粗化することはできず、また、 F^- 、 K^+ 、 Na^+ 等のイオンが基板内に残存しやすいた

め、基板上に形成された金属層がこれらのイオンによって悪影響をうけやすく問題となっていた。

そこで、発明者らは、前記融液に代わるものとして、種々のエッチング液を試用した結果、従来より、ガラスを含むセラミックの化学的加工および化学的研磨に用いられているリン酸を使用する方法がこの目的に適していることを見出した。その方法は、加熱したリン酸溶液にセラミック基板を浸漬し、基板を粗化するものであって、非常に密着効果のすぐれたものである。しかしながら、リン酸は約250℃以上に加熱しなければその処理能力を発揮できず、しかも、加熱されたリン酸は分解、縮合を起しやすくなる。特に、360℃以上ではリン酸の脱水縮合がはげしく、急激な粘度上昇や処理能力の劣化が起り、それ以下の温度においても脱水縮合反応のため処理液の寿命が短いという問題があった。

(発明の目的)

この発明は、リン酸を使用してセラミック基板を均一に粗化できるため高い密着性をもった金属

層を形成することができ、しかも、リン酸の処理能力が劣化せず処理液を長期間使用することができるため、コストの低減が可能なセラミック配線基板の製法を提供することを目的としている。

(発明の開示)

以上の目的を達成するため、この発明は、焼結したセラミック基板の表面をリン酸を用いて粗化した後、メタライジングすることにより前記粗化表面に金属層を形成するセラミック配線基板の製法であって、リン酸として、塩化第1スズ、ロッシェル塩、ホウ砂、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物のうち、少なくとも1つを含む添加物を添加したものをを用いることを特徴とするセラミック配線基板の製法を、その要旨としている。

以下に、この発明を、くわしく説明する。

基板の材質としては、アルミナ、フオルステライト、ステアタイト、ジルコン、ムライト、コーズライト、ジルコニア、チタニア等の酸化物系セラミックを主として用いるが、炭化物系、および

窒化物系セラミックも使用できる。

表面粗化に用いるエッチング剤としては、従来より知られているエッチング剤全てについて実験してみたが、エッチング剤が残っても密着力を低下させず、化学めっき金属に対して悪影響を与えないエッチング剤は、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸等のリン酸溶液、あるいは熔融塩であることが分かり、これを採用した。ところが、リン酸単独では、前述したように、十分な処理能力が得られる温度範囲が250～360℃に限られており、しかも、この温度範囲で使用したのでは処理液の劣化が早く、その寿命が短いという問題があった。そこで、セラミック基板表面の処理温度を250℃より下げてリン酸の脱水縮合を防ぐとともに、温度低下によるリン酸の処理能力の低下を防ぐために、種々の添加物を用いて検討をおこなった結果、以下の化合物において、その効果を得ることができた。すなわち、この発明のセラミック配線基板の製法においてリン酸に添加される添加物としては、塩化第1スズ、ロッシェル

塩、ホウ砂、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物のうちいずれかを単独で、あるいは、2つ以上組み合わせたものを使用する。アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物としては、水酸化物、酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩および硫酸塩のうち、少なくとも1つからなる化合物があげられる。以上の添加物をリン酸に対し、好ましくは5～20%の範囲内で添加することにより、250℃以下においても、リン酸に高い粗化処理能力を持たせることが可能になる。また、これらの添加物を添加したリン酸は、360℃以上においても、脱水縮合することがなく、結果として、リン酸の可使範囲を低温側にも、高温側にも拡張することができ、しかも、脱水縮合しないため、リン酸単独にくらべて処理液を長期間使用することが可能となっている。

純度96%アルミナ基板をリン酸のみの溶液に浸漬した場合とリン酸にKOHを10%添加した混合溶液に浸漬した場合の各々について、処理温度と表面粗さ R_{max} との関係を調査し、これを第1

図に示した。図中、実線はオルトリン酸にKOHを10%添加した処理液、破線はオルトリン酸のみの処理液を用いたものである。この結果、リン酸にこの発明にかかる添加物を添加したものは、広い温度範囲で脱水縮合による処理能力の低下をおさえることができるばかりでなく、従来にくらべて高い処理能力を有しており、均一で微細な粗面を得ることができることがわかる。セラミック基板の粗化処理の方法としては、以上に示した、リン酸中に以上の添加物を加えた加熱処理液中に焼結セラミック基板を浸漬する方法の他に、常温でこの処理液中に焼結セラミック基板を浸漬塗布するか、あるいは、焼結セラミック基板上にこの処理液を印刷等の方法で塗布したものを加熱処理する方法等があげられる。粗化処理が終了した焼結セラミック基板を、酸、温水、水等を用いて十分に洗浄し、乾燥した後、金属層をこの粗化面上に形成させる。金属層は、化学めっき、蒸着、スパッタリング、および、イオンブレーティング法の中から選ばれたいずれか1つの方法によって行

うことにより形成される。化学めっきは公知のセンタライジング・アクチベーション法を用いて、セラミック表面に金属パラジウムを析出させ、表面を活性化する。つぎに、化学銅、または化学ニッケルめっき浴に前記セラミック基板を浸漬し、銅、または、ニッケルの金属層を形成させる。蒸着、スパッタリング、あるいは、イオンプレーティングなどの気相法も通常の方法で金属層を形成させる。また前記気相法では、セラミック基板との密着力を増すため、第1工程でCrまたはTiの金属層を形成し、そのうえに第2工程として銅またはニッケルの金属層を形成させる方法と400℃程度に加熱された粗化处理済みのセラミック基板上に第1工程でCrまたはTiの金属層を形成し、そのうえに第2工程として銅またはニッケルの金属層を形成させる方法とがある。前記化学めっきあるいは気相法では、1〜数 μm の薄い金属層しか形成できないので、必要とする金属層の厚みが厚い場合、前記化学めっき、または、気相法により金属層を形成させたのち、銅めっきある

いはニッケルめっきをして行う。最後に、必要に応じて、エッチングによる回路形成を行う。化学めっき、気相法またはその上への電解めっきによって直ちに必要な回路が形成される場合もあるが、全面めっき等の場合は、エッチングによる回路形成を行うのである。回路形成法は、一般に用いられている方法による。

この製法によると、従来世の中になかった配線抵抗の小さい半金属導体により、線幅、線間30 μm という微細パターンを形成することが可能であり、また、金属層とセラミック基板との密着力も均一で、安定して強固なセラミック配線基板を作ることができる。

つぎに、この発明にかかるセラミック配線基板の製法についての実施例を比較例とあわせて説明する。

(実施例1)

焼結セラミック基板として純度96%アルミナ基板(2"×2"×0.635, 表面粗さ $R_{\text{max}}=3\mu\text{m}$)を使用し、添加剤として10%のKOHを

添加したオルトリン酸からなる処理液を加熱し、この処理液中に先のアルミナ基板を10分間浸漬し、粗化处理を行なった。処理後充分にこの基板を洗浄して乾燥させ、表面粗さを測定した。処理温度と表面粗さの関係を第1図に実線で示す。以上の処理を行なったアルミナ基板の表面に化学めっきで銅層を形成した。この銅層のアルミナ基板に対する90°ピール強度を測定したところ1.5 kg/cm 以上であった。

(比較例)

処理液として、オルトリン酸のみを使用した以外は実施例1と同様にして表面処理をおこなった。処理温度と表面粗さの関係を同じく第1図に破線で示す。

第1図から、実施例1に使用された処理液は比較例にくらべ、より広い温度域でより高い表面粗化能力を持っており、この処理液を使用することによる実施例1はこの発明の目的を十分に達成していることがわかる。

(実施例2)

実施例1と同様の基板および処理液を使用し、常温で基板を処理液中に浸漬した後、これを取り出し、電気炉中で10分間加熱処理を行なった。処理基板に対し実施例1と同様の処理および測定を行なったところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

(実施例3)

添加物を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にし、これをオルトリン酸に対し15%添加した以外は実施例1と同様にして処理および測定をおこなったところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

(実施例4)

添加物をホウ砂にし、これをオルトリン酸に対し15%添加した以外は実施例1と同様にして処理および測定をおこなったところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

(発明の効果)

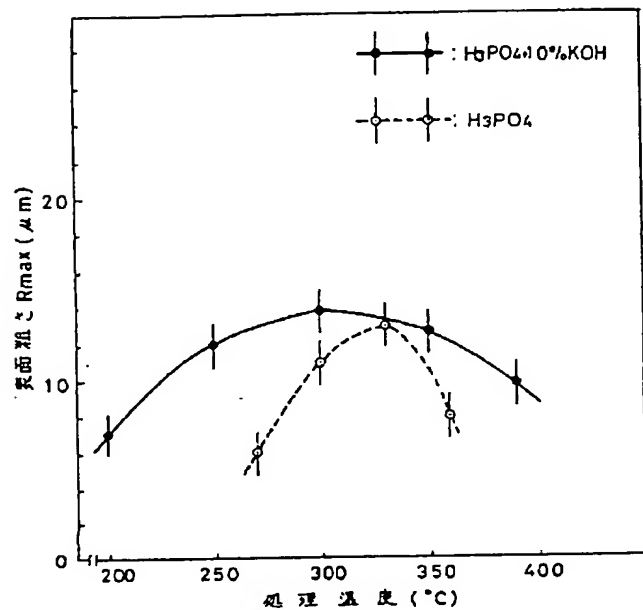
この発明のセラミック配線基板の製法は、以上のように構成されており、処理液がリン酸を主成分としているためセラミック基板の粗化が均一に

第 1 図

行なわれ、前述した添加剤を含んでいるため、処理温度を 200 で付近まで上げててもその処理能力は低下せず、また、400 で付近まで下げてても脱水縮合はおこらず、結果として、広い処理範囲で効果的な粗化処理を行うことができるため強い密着性を持った金属層を形成することができ、しかも脱水縮合が発生しないため処理液を長期間使用することもでき、コストの低減をはかることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はセラミック基板の表面処理の温度と表面粗さ R_{max} との関係を示すグラフである。



代理人 弁理士 松 本 武 彦

手続修正書 (自発)

昭和60年10月 4日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許第112692号

2. 発明の名称

セラミック配線基板の製法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地

名 称 (583) 松 下 電 工 株 式 会 社

代 表 者 代表取締役 藤 井 貞 夫

4. 代 理 人

住 所 〒530 大阪市北区天神橋2丁目4番17号
千代田第一ビル2階
電 話 (06) 352-6846

氏 名 (7346) 弁理士 松 本 武 彦

5. 補正により増加する発明の数

な し

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

(1). 明細書第7頁第18行に「ジルコン。」とあるを削除する。

方 式 小
審 査 審

平成 3. 9. 3 発行

手続特許法第 17 条 (自発)

平成 3 年 5 月 24 日



特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

平 3. 9. 3 発行

昭和 60 年特許願第 112692 号 (特開昭 61-270888 号, 昭和 61 年 12 月 1 日 発行 公開特許公報 61-2709 号掲載) については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 7 (2)

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
H05K 3/14		6736-4E
C04B 41/91		8821-4G
H05K 3/16		6736-4E
3/18		6736-4E

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特開昭 60-112692 号

2. 発明の名称

セラミック配線基板の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府堺市大字門真 1040 番地

名 称 (583) 松下電工株式会社

4. 代理人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区阪南町 1 丁目 2 番 6 号
電 話 (06) 622-8218

氏 名 (7346) 弁理士 松 本 武 彦

5. 補正により増加する発明の数

な し

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

別紙のとおり

3. 5. 27
庁

(補正の内容)

① 明細書の特許請求の範囲欄の全文を下記のとおり訂正する。

- 記 -

「(1) 焼結したセラミック基板の表面をリン酸を主成分とするエッチング剤を用いて粗化した後、メタライジングすることにより前記粗化表面に金属層を形成するセラミック配線基板の製法であって、前記エッチング剤として、塩化第 1 スズ、ロッシェル塩、ホウ砂、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物のうち、少なくとも 1 つを含む添加物を添加したリン酸を用いることを特徴とするセラミック配線基板の製法。

(2) 添加物の添加量がリン酸に対し 5 ~ 20 重量 % である特許請求の範囲第 1 頁記載のセラミック配線基板の製法。

(3) リン酸が、オルトリン酸、ピロリン酸、およびメタリン酸からなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つのものの溶液および融液のうち、いずれかである特許請求の範囲第 1 頁または第 2 頁記載のセラミック配線基板の製法。」

② 明細書 7 頁 6 ~ 15 行に「この発明は、...を、その要旨としている。」とあるを、「この発明は、焼結したセラミック基板の表面をリン酸を主成分とするエッチング剤を用いて粗化した後、メタライジングすることにより前記粗化表面に金属層を形成するセラミック配線基板の製法であって、前記エッチング剤として、塩化第 1 スズ、ロッシェル塩、ホウ砂、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物のうち、少なくとも 1 つを含む添加物を添加したリン酸を用いることを特徴とするセラミック配線基板の製法を、その要旨としている。」と訂正する。

(91) -/-

BEST AVAILABLE COPY